

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131116

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C07C 51/44
B01D 3/00
C07B 63/00
C07C 57/07
C07C 67/54
C07C 69/54

(21)Application number : 11-317548

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.1999

(72)Inventor : YONEDA YUKIHIRO
NISHIMURA TAKESHI
SHINTANI YASUHIRO
MATSUMOTO HAJIME

(54) METHOD OF DISTILLATION FOR LIQUID INCLUDING MATERIAL LIABLE TO POLYMERIZE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of distillation capable of inhibiting polymerization in a distillation apparatus in distillation of a liquid including material liable to polymerize such as a (meth)acrylic acid and a (meth)acrylate.

SOLUTION: One or more condensers are installed in serial to a condenser installed on the exit side of a distillation tower in this method of distillation for a liquid including a material liable to polymerize, and the material liable to polymerize included in the vapor discharged from the upstream condenser is condensed by the downstream side condenser.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The distillation approach of the polymerizable material content liquid characterized by making the polymerizable material contained in the vapor which the serial was further equipped with at least one set of a capacitor at the vapor outlet side of said capacitor, and came out of the capacitor of the upstream in the approach of distilling polymerizable material content liquid using the distilling column which equipped the outlet side with the capacitor condense by the capacitor of the downstream.

[Claim 2] The distillation approach of polymerizable material content liquid according to claim 1 that the rate of condensation of the capacitor of the upstream is 85% or more to all condensation most.

[Claim 3] The distillation approach of polymerizable material content liquid according to claim 1 or 2 of making at least one set of the condensation liquid of the other capacitor joining the condensate of the capacitor of the upstream most.

[Claim 4] The distillation approach of polymerizable material content liquid given in either to claims 1-3 with the inlet temperature of the cooling medium of at least one set of a capacitor lower 1-25 degrees C than outlet temperature the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the upstream is [3-50 degrees C of whose inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream] 0-50 degrees C most.

[Claim 5] The distillation approach of polymerizable material content liquid according to claim 4 of operating the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream at temperature low 0-40 degrees C most to the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the upstream.

[Claim 6] The distillation approach of polymerizable material content liquid given in said either to claims 1-5 which two or more capacitors of a radical are vertical mold multitubuler heat exchangers, and passes vapor by the downward current to the tubeside of the capacitor of the upstream most.

[Claim 7] The distillation approach of polymerizable material content liquid according to claim 6 of passing vapor by the upflow to the tubeside of capacitors other than the upstream most.

[Claim 8] The distillation approach of polymerizable material content liquid according to claim 6 of passing vapor by the downward current to the tubeside of capacitors other than the upstream most.

[Claim 9] The distillation approach of polymerizable material content liquid given in either to claims 1-8 which carries out the shower of two or more said liquid which contains a stabilizer in at least one set of the capacitor of a radical.

[Claim 10] Said liquid which carries out a shower is the distillation approach of said polymerizable material content liquid according to claim 9 containing at least one set of two or more condensate of the capacitor of a radical.

[Claim 11] The distillation approach of polymerizable material content liquid given in either to claims 1-10 which returns a part of condensate [at least] of the capacitor of the upstream to a distilling column most.

[Claim 12] The distillation approach of polymerizable material content liquid given in either to

claims 1-11 whose temperature requirement of distillation is 30-150 degrees C.

[Claim 13] The distillation approach of polymerizable material content liquid given in either to claims 1-12 whose heat transfer area of the capacitor of the downstream is 1 - 100% to the heat transfer area of the capacitor of the upstream most.

[Claim 14] The distillation approach of polymerizable material content liquid given in either to claims 1-13 said whose polymerizable materials are an acrylic acid (meta) and/or (meta) acrylic ester.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of distilling the liquid containing polymerizable materials, such as an acrylic acid (meta) and acrylic ester (meta).

[0002]

[Description of the Prior Art] (Meta) In the process which distills the liquid containing polymerizable materials, such as an acrylic acid and acrylic ester (meta), in order to control the polymerization under distillation, while changing into a reduced pressure condition and lowering temperature as much as possible, polymerization inhibitor is added or the approach of supplying molecular oxygen content gas etc. has been adopted.

[0003] For example, drawing 1 is approximate account drawing showing the conventional distillation approach of the liquid containing a polymerizable material, and consists of a distilling column 1 and a capacitor 2. The condensate which the distillate which came out of the overhead of a distilling column 1 was supplied to the tubeside of a capacitor 2 by the upflow, and was condensed by cooling water 3 is obtained from the runoff line 13 (a part is introduced into the reflux line 14). Moreover, the vapor in a capacitor is led to the line to an atmospheric-air system or a vacuum system through the capacitor gas outlet line 15.

[0004] Moreover, although it is approximate account drawing showing the another conventional distillation approach of liquid that drawing 2 also contains a polymerizable material and consists of a distilling column 1 and a capacitor 2, as for the distillate which came out of the overhead of a distilling column 1, the condensate by which drawing 1 was supplied by the reverse downward current, and was condensed by cooling water 3 is obtained from the runoff line 13 by the tubeside of a capacitor 2 (a part is introduced into the reflux line 14). Moreover, the vapor in a capacitor is led to the line to an atmospheric-air system or a vacuum system through the capacitor gas outlet line 15.

[0005] However, since the vapor which comes out from a capacitor contained polymerizable materials, such as an acrylic acid (meta) and acrylic ester (meta), by the conventional distillation approach represented by these, it was in the situation which cannot perform stable operation that a polymerization object generates with a line, and the outlet part and vacuum pump of ejector mechanism which result in atmospheric air or a damage elimination facility from a line until it results [from a capacitor] in ejector mechanism or a vacuum pump, and a capacitor, and a halt of equipment is often needed etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, in distilling the content liquid of polymerizable materials, such as an acrylic acid (meta) and acrylic ester (meta), the technical problem which this invention tends to solve is offering the approach the polymerization in the interior of a distillation apparatus being prevented.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person inquired wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. Consequently, when equipping the serial with two or more sets of capacitors and supplying the vapor of the capacitor outlet of the upstream to

the outlet of a distilling column at the capacitor of the downstream, it found that the above-mentioned technical problem was solvable. This invention was carried out in this way, and was completed.

[0008] That is, the distillation approach of the polymerizable material content liquid concerning this invention is characterized by making the polymerizable material contained in the vapor which the serial was further equipped with at least one set of a capacitor at the vapor outlet side of said capacitor, and came out of the capacitor of the upstream condense by the capacitor of the downstream in the approach of distilling polymerizable material content liquid using the distilling column which equipped the outlet side with the capacitor.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The distillation approach of the polymerizable material content liquid concerning this invention is characterized by making the polymerizable material contained in the vapor which the serial was further equipped with at least one set of a capacitor at the vapor outlet side of said capacitor, and came out of the capacitor of the upstream condense by the capacitor of the downstream in the approach of distilling polymerizable material content liquid using the distilling column which equipped the outlet side with the capacitor.

[0010] The mixture which the monomer of polymerization nature corresponds, for example, can illustrate an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, acrylonitrile, or these ester objects and derivatives as a polymerizable material used in this invention, and contains the by-product of the quality of high boiling point material, a solvent, and a polymerizable material generate time in these further is sufficient. Preferably, they are an acrylic acid, acrylic ester (methyl ester, ethyl ester, butylester, 2-ethylhexyl ester, etc.), a methacrylic acid, methacrylic ester (methyl ester, ethyl ester, propyl ester, isopropyl ester, butylester, isobutyl ester, tertiary butylester, cyclohexyl ester, etc.), dimethylaminoethyl (meta) acrylate, and hydroxyalkyl (meta) acrylate.

[0011] so that the total number of the capacitor used in this invention is two or more sets -- stable operation -- although effectiveness is high in a top, since equipment and piping become complicated and plant-and-equipment investment's will increase when the base is made [many / not much], it is not desirable. Two or more sets [four or less] are the levels realized economically, and there is at least two effectiveness of enough. If it is one set, the polymerization in piping, the polymerization and vacuum devices in add-on, and the blower after capacitor outlet piping occurs, stable operation cannot be performed in many cases, and it is not desirable. If it is two or more sets, stable operation will be attained over a long period of time.

[0012] Piping which connects each capacitor is [the polymerization prevention effectiveness] and is so desirable that it is short. Moreover, it is desirable to attach dip 1 degrees or more so that a condensate, Myst, etc. may flow you to be Sumiya. The number of the capacitors of the upstream most one, or juxtaposition could be equipped with two or more sets. [the capacitor used in this invention] And it is the description of this invention that the capacitor by the side of this top style is further equipped with at least one set of a capacitor at the serial.

[0013] In this invention, the vapor part of parts for a liquid part and the vapor parts of the outlet fluid of the capacitor of the upstream is supplied to the capacitor of the downstream in two or more sets of the capacitors arranged on the serial. About supply of a vapor part, even if entrainment is contained in vapor and it is not, this invention is not limited. In this invention, it is desirable that the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the upstream is 3-50 degrees C most, and it is desirable that the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream is 0-50 degrees C most, and it is desirable that the inlet temperature of the cooling medium of at least one set of a capacitor is lower than outlet temperature 1-25 degrees C.

[0014] When the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the upstream is the highest than 50 degrees C, while the heat transfer area of a capacitor becomes large and becomes uneconomical, since it becomes easy to carry out a polymerization by the temperature rise by the side of a process, it is not desirable. In the case of less than 3 degrees C, although operation is possible, it is necessary to cool using a refrigerator etc., the load of **** becomes large, and it is not economically [in many cases] desirable.

[0015] Since the size of a capacitor becomes extremely large in order for the vapor which is not condensed in a capacitor gas outlet to increase, and for a polymerization to happen in gas outlet piping of a capacitor and to reduce non-condensed vapor, when the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream is the highest than 50 degrees C, it is not desirable. Although the effectiveness of this invention has the high one where temperature is lower, it is uneconomical if too not much low. Especially in the case of less than 0 degree C, since the trouble by freezing starts when water is contained in a process fluid also in a minute amount, it is not desirable. Especially when the component frozen in a process fluid is contained, it is desirable to consider ***** of a cooling medium so that it may not become low too much.

[0016] When the difference of the inlet temperature and outlet temperature of the cooling medium of at least one set of the capacitor of the capacitors of two or more serials is less than 1 degree C, since the flow rate of a cooling medium increases beyond the need, it is not desirable. Although it is convenient since there are few flow rates of a cooling medium, it ends and piping etc. becomes compact when exceeding 25 degrees C Uneven parts, such as stagnation, can tend to do a part of flow of the cooling medium in a capacitor. Since the temperature in the part rises locally, it becomes easy to carry out the polymerization of the polymerizable material, and a polymerization object blockades in some heat exchanger tubes, the parenchyma of a capacitor and the heat transfer area committed effectively may decrease or operation top trouble may come out, it is not desirable. It is desirable that the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the upstream is especially the lowest than outlet temperature 1-25 degrees C.

[0017] About said cooling medium in this invention, it does not limit, especially if liquid, and it is chosen according to the temperature region to be used. You may cool with the liquid used in a manufacture process for heat-of-condensation recovery. Although you may cool with the organic substance, it is the point which the cooling effect can obtain easily highly as a cooling medium, and they are a water solution or water preferably. As a water solution, the brine (water solutions, such as a calcium chloride) as the antifreezing solution, an ethylene glycol water solution, etc. are mentioned. As water, ion exchange water, reverse osmotic membrane permeated water, industrial water, seawater, etc. are mentioned. What performed drugs processing of a germicide, a rust-proofer, a scale inhibitor, etc. about a water solution or water if needed may be used. Usually, the water solution and water which are the cooling medium which the temperature after using for cooling of a capacitor went up are returned to temperature required for cooling of a capacitor using a cooling tower or a refrigerator.

[0018] Although the effectiveness of this invention is acquired even if the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream is the the same as the inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the upstream, it is effective to make inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream the lowest than the inlet temperature of the cooling medium of the upstream. If inlet temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream is made the highest than the inlet temperature of the cooling medium of the upstream, since un-condensing [the amount of] will increase in the capacitor gas outlet of the downstream and the polymerization prevention effectiveness will decrease, it is not desirable. Although the lower one of the temperature of the cooling medium of the capacitor of the downstream is desirable, it is not realistic that it is 40 degrees C or more separate.

[0019] In addition, it is also effective to return the cooling medium from the outlet of the capacitor of the downstream to the inlet port of the capacitor of the upstream most, and to use a sink and a cooling medium effectively. Moreover, it is also effective to use the cooling water most cooled by the cooling medium of the capacitor of the upstream by the cooling tower, and to use the antifreezing solution which used the refrigerator for the capacitor cooling medium of the downstream, and was cooled, and water. In this case, the twist which the effectiveness of the polymerization prevention about the line from a capacitor gas outlet to exhaust air and a vacuum system is not only high, but covers a load over a refrigerator for all condensation parts of all also has the effectiveness which reduces the loads of a refrigerator dramatically, and is economically desirable. For example, the cooling water cooled by the cooling tower is most used for the capacitor of the upstream, the load of almost all condensation phase-splitting these is covered,

and although the loads of a refrigerator are few, while being able to make vapor all condense efficiently when the cooling water cooled by the capacitor of the downstream with the refrigerator is used, the high polymerization prevention effectiveness is acquired.

[0020] In this invention, as there are many amounts of condensation of the capacitor of the upstream, it is desirable that the rate of condensation of the capacitor of the upstream is 85% or more to all condensation most, 90% or more, they are 96% or more still more preferably, and all condensation is it is desirable and more preferably the most desirable [amounts]. Moreover, especially actuation of the temperature of a cooling medium or a flow rate that lessens the amount of condensation deliberately on operation is not needed. What is necessary is just to set up the temperature and the flow rate of a cooling medium so that it can cool as much as possible.

[0021] Although all condensation of the total rate of condensation of two or more capacitors is ideals, 96% or more is 99.9% or more most preferably 99% or more desirable still more preferably as a realistic rate of condensation. The condensate from the capacitor in this invention may pass, and you may pass independently from each capacitor about the direction, and the condensate from each capacitor may be brought together in the same place. However, since polymerization nature is large about especially (meta) the liquid containing an acrylic acid or acrylic ester (meta), it is desirable to make the condensate of the capacitor of the downstream join the condensate of the capacitor of the upstream, and to bring together in the same place. This is because the polymerization in the condensate line of the capacitor of the downstream can be prevented by containing many stabilizers concerned in the condensate of the capacitor of the upstream most, therefore making the condensate of the capacitor of the downstream join whether you are Sumiya in the condensate of the capacitor by the side of this top style as much as possible by carrying out entrainment of the liquid which contains a stabilizer from a distilling column. The gestalt which makes at least one set of the condensate of the other capacitor join the condensate of the capacitor of the upstream most especially is more desirable. Like the after-mentioned, the shower of the condensate which was made to join and was obtained can be carried out to a capacitor or a vapor line with a stabilizer.

[0022] Moreover, in this invention, it is a desirable gestalt to return a part of condensate [at least] of the capacitor of the upstream to a distilling column most, the stabilizer contained in the condensate of a capacitor by returning a part of condensate [at least] concerned to a distilling column — again — a distilling column — it can return — a column — since the cyclic use of waste water of the stabilizer can be carried out to a body and the capacitor itself, it is desirable.

[0023] The liquid condensed by the capacitor may be put into a tub. Although the condensate of each capacitor may be put into the same tub with a separate line, after collecting the condensates of each capacitor with a line, it is good preferably to put into a tub. This is because the polymerization in the condensate line of the capacitor of the downstream can be prevented by containing many stabilizers concerned in the condensate of the capacitor of the upstream most, therefore collecting the condensates of each capacitor and making them join with a line by carrying out entrainment of the liquid which contains a stabilizer from a distilling column. moreover, it is liquid most at the lower channel of the capacitor of the upstream — a ball part may be built and the condensate of the capacitor of the downstream may be introduced there. furthermore — for example, it is liquid — the oil level of a ball part is detected automatically, liquid is extracted using a pump so that it may become fixed, and the part of a distillate part is [the reflux to a column part] good also as an object for the showers of a capacitor. in this case, a distillate flow rate is operated and it is usually liquid — the liquid is sent so that the oil level of a ball may become fixed. It is desirable when piping becomes simple in this way, there will be few devices and it will become a simple system, if each condensate is brought together in the same place, and management of a polymerization inhibitor and the profitability of a system are considered.

[0024] Although especially the format of the capacitor in this invention is not limited, the barometric condenser which carries out the direct shower of a horizontal-type multitubuler heat exchanger, a vertical mold multitubuler heat exchanger, and the liquid cooled with the liquid

cooling vessel by the forced circulation of a condensate into a gaseous phase is mentioned. However, the response of making it condense out of tubing of a shellside in many cases, supplying the stabilizer of polymerization prevention to homogeneity, in order washing when the trouble by the polymerization arises is difficult and to be stable operation, and fully carrying out the subperiod of treatment of the temperature of liquid low is required for a horizontal-type multitubuler heat exchanger. Therefore, a vertical mold multitubuler heat exchanger and a barometric condenser are desirable, and especially a vertical mold multitubuler heat exchanger is desirable. In the case of a barometric condenser, although equipment size becomes large, in respect of polymerization prevention, it is desirable. Although especially the liquid cooling machine in this case is not limited, a multitubuler heat exchanger, a spiral mold, a plate mold, etc. are raised.

[0025] Although how to pass vapor may pass to a shellside or may pass to a tubeside in this invention when a capacitor is a vertical mold multitubuler heat exchanger, if vapor is passed to a shellside, washing at the time of trouble generating of a polymerization is difficult, and in case the liquid containing a stabilizer is thrown in in a shower, formation of the liquid membrane besides tubing is uneven, a part with the inadequate stabilizer concentration of a condensate arises, and it is easy to generate the trouble by the polymerization. On the other hand, since washing at the time of trouble generating of a polymerization is easy, and it is easy to make formation of the liquid membrane at the time of throwing in the liquid containing a stabilizer in a shower into homogeneity, and a stabilizer works to homogeneity and cannot carry out a polymerization most easily to a condensate in the capacitor of the upstream if vapor is passed to a tubeside, it is desirable on stable operation.

[0026] When the capacitor of the upstream is a vertical mold multitubuler heat exchanger most in this invention, although it is possible, since the shower liquid containing a condensate and/or a stabilizer etc. is a downward current when vapor is passed by the upflow, when the load of vapor is large, flooding may occur and it is not desirable [actuation], even if how to pass vapor passes according to a downward current also by the upflow to a tubeside. Moreover, since passage becomes narrow, flooding is raised and it may be able to stop being able to operate also by the operating condition which does not carry out flooding when a small polymerization arises selectively, it is not desirable. Moreover, if it passes by the upflow, since most will condense in the lower part of tubing, the temperature of a condensate becomes high, without cooling liquid enough, but since liquid is enough cooled in a downward current, it is desirable in respect of polymerization prevention. Therefore, since it can operate to stability for a long period of time even when passing vapor by the downward current can take a large operation operating range and a rarely small polymerization object arises, it is desirable. Moreover, it is desirable also when preventing the polymerization in a line until it results [from the inside of a capacitor, and a capacitor] in ejector mechanism or a vacuum pump etc.

[0027] In this invention, although it is desirable to pass vapor by the downward current to the tubeside of the capacitor of the upstream most as mentioned above, about capacitors other than the upstream, it is most desirable to pass vapor by the upflow or the downward current to a tubeside. Furthermore, like the upstream, since the method of passing vapor by the downward current to a tubeside can make temperature of a condensate lower, it is more desirable.

[0028] In this invention, the liquid containing a stabilizer is more preferably supplied with a shower into the capacitor of the downstream into at least one set of two or more sets of capacitors. With this shower, effectiveness is in polymerization prevention of a capacitor and a line dramatically. Although the liquid which mixed the condensate and stabilizer of a capacitor is sufficient as the liquid containing a stabilizer and the liquid which mixed an another process fluid and an another stabilizer is sufficient, preferably, it is the former and the liquid which mixed the stabilizer with the condensate which the condensate of the above-mentioned capacitor of the downstream was made to join the condensate of the capacitor of the upstream, and was brought together in the same place especially is desirable. When there is no shower to a capacitor, since a stabilizer will be included in the condensate newly condensed in a capacitor and a polymerization happens, it is not desirable.

[0029] when passing each capacitor condensate independently, respectively, it is the tub or

liquid of a condensate independently to each capacitor condensate -- it will have a ball and the shower of each condensate will be carried out to each capacitor for polymerization prevention. In this case, since the pump of a shower is not only unsharable, but the solvent in which a stabilizer is dissolved will also use each condensate and the drugs tank of a stabilizer is needed for each, a system becomes complicated and a management top does not have it, either. [economically desirable]

[0030] The light-boiling component of the presentation of vapor increases like the capacitor of the downstream. It is the outlet part of the line ejector mechanism from a line until the high impurity of polymerization nature may be contained also in the light-boiling component and this impurity results [from a capacitor] in ejector mechanism or a vacuum pump, and a capacitor to atmospheric air or a damage elimination facility, and a vacuum pump, and is also one of the causes which can do a polymerization object. Therefore, when the shower of each capacitor condensate is carried out to each capacitor However the shower of the liquid which contained many light-boiling polymerization nature matter in the capacitor of the downstream will be carried out and it may lower temperature It is difficult to remove the polymerizable material as a light-boiling component contained in vapor. A polymerization object becomes easy to be made with the outlet part of the line ejector mechanism which results in atmospheric air or a damage elimination facility, and a vacuum pump from a line until it results [from a capacitor] in ejector mechanism or a vacuum pump, and a capacitor, and it is not desirable.

[0031] If the condensate of the capacitor of the downstream is made to join the line of the condensate of the capacitor of the upstream, a condensate is brought together in the same place on the other hand and the shower of the common liquid is carried out to each capacitor The shower of the liquid with the low concentration of the light-boiling polymerization nature matter can be carried out, and the polymerizable material as a light-boiling component efficiently contained in vapor can be removed. Since a polymerization object can be easily made neither with the outlet part of the line ejector mechanism which results in atmospheric air or a damage elimination facility, nor a vacuum pump from a line until it results [from a capacitor] in ejector mechanism or a vacuum pump, and a capacitor, it is desirable.

[0032] As a distilling column used by this invention, simple distillation is sufficient and the distilling column which fractionating towers, such as a packed column, and a bubble tower, a perforated plate tower, are mentioned, and has two or more sieve trays especially, or the distilling column which has packing is desirable. Considering the viewpoint of reservation of purity, and clearance and prevention of a polymerization object, a multistage perforated plate tower is desirable. In a distilling column, although a reboiler is used and it is not limited especially about the format, in a multitubuler heat exchanger, a vertical mold multipipe thermostat siphon reboiler, a vertical mold multipipe liquid membrane flowing-down type multipipe reboiler, a forced-circulation mold reboiler, etc. are mentioned. From a viewpoint of polymerization prevention, the forced-circulation mold reboiler which does not have the gaseous-phase section in the heating surface is desirable, and the vertical mold multipipe thermostat siphon reboiler is also excellent in polymerization prevention.

[0033] Although it will not be limited but will be dependent also on the property of the polymerization of a polymerizable material if distillation actuation is possible about the temperature requirement of the distillation in this invention, it is the range of 30-150 degrees C preferably. Since it is necessary to overhead temperature to make the liquid of a capacitor, and temperature of gas low especially to the temperature of distillation, the size of a capacitor becomes extremely large and is not desirable, in order for the vapor which is not condensed in a capacitor gas outlet to increase, and to be able to consider the possibility of the polymerization in gas outlet piping of a capacitor and to reduce non-condensed vapor, when the overhead temperature of distillation is less than 30 degrees C. When the temperature of distillation is higher than 150 degrees C, since the frequency a polymerizable material carries out [frequency] a polymerization in the inside of a distilling column or a capacitor increases, it is not desirable.

[0034] In addition, the temperature requirement where the temperature requirement of the distillation said above included also about the temperature of interruption inside a distilling

column whenever [solution temperature / of the bottom product inside a distilling column] in the case of the overhead temperature inside a distilling column, the plate column, or the packed column is said. Although it does not limit especially about the pressure range of the distillation in this invention, depending on distillation operating temperature, it will be operated with the vapor pressure in the temperature of the mixture of the matter to distill. In actual operation, a pressure is controlled to become fixed and it controls to become, while temperature is 30–150 degrees C. In this invention, application of pressure is sufficient as a pressure, and near the ordinary pressure, and reduced pressure is sufficient as it. [a pressure] Especially in reduced pressure, if the approach of this invention is used when vacuum devices, such as a blower, a root mold vacuum pump, a Nash pump, and ejector mechanism, are used, there is effectiveness also in the polymerization prevention in vacuum devices.

[0035] In this invention, it is desirable that the heat transfer area of the capacitor of the downstream is 1 – 100% to the heat transfer area of the capacitor of the upstream most. Less than 1% of the effectiveness of this invention is the least enough as the heat transfer area of the capacitor of the downstream to the heat transfer area of the capacitor of the upstream. Moreover, if it exceeds 100%, although the effectiveness of this invention will be acquired, since the capacitor of the downstream will be enlarged superfluously and plant-and-equipment investment increases, it is not desirable to make it the largest than the capacitor of the upstream. It is 1 – 100% preferably, and is 3 – 50% still more preferably.

[0036] In addition, the approach of preventing a polymerization, the approach of carrying out the shower of the liquid containing a stabilizer, and carrying out polymerization prevention, etc. may be applied by cooling enough for the approach, Torres, and jacket piping which prevent the condensation of vapor which causes a polymerization by heating for Torres or jacket piping, and holding the liquid membrane of a condensate with the vapor line of a capacitor inlet port, for polymerization prevention. The stabilizer content liquid in this case is collected with the condensate of a capacitor.

[0037] In this invention, especially even if it carries out the shower of the stabilizer content liquid in the vapor line of a capacitor inlet port and does not carry out, it does not limit. Since the vapor which is not condensed in a capacitor gas outlet decreases dramatically, even if it does not carry out especially a shower, there is effectiveness of polymerization prevention, but if a shower is carried out, the polymerization prevention effectiveness will increase further. By using together with this invention, it is jacket piping, Torres, etc., polymerization prevention may be carried out by heating and preventing condensation about the line from a capacitor gas outlet to exhaust air and a vacuum system, and polymerization prevention may be carried out by cooling. Moreover, you may use carrying out polymerization prevention together by supplying molecular oxygen content gas to a distilling column with a polymerization inhibitor. When supplying this molecular oxygen content gas to a distilling column, it is desirable to supply a flow rate from which the weight criteria flow rate of the oxygen contained in the gas concerned turns into 2% or less of amount to the flow rate of the weight criteria of the vapor of the inlet port of the capacitor of the upstream as opposed to the weight criteria flow rate of the total amount of condensates most. If larger than 2%, since the problem of the polymerization in the vapor line after a capacitor will tend to arise, it is not desirable. Even if there is no molecular oxygen content gas, the effectiveness of this invention may not be desirable since the polymerization in a distilling column or a reboiler part becomes easy to happen in this case, although it sees. Moreover, although especially the charge location of molecular oxygen content gas is not limited, it is desirable to supply in the liquid of a reboiler inlet-port part and the liquid of a bottom. Conventionally, also when there is a trouble of a polymerization, if this invention is used, operation will be possible [with such a cure] for stability. It may become still more effective if this invention and the conventional approach are used together.

[0038] Although it is in the object of this invention preventing the polymerization in distillation of a polymerizable material as stated above, as secondary effectiveness, all ***** of distillation can be performed efficiently and it is also raising the recovery of the object product. In a Prior art, even if it is going to raise heat transfer area by one step of capacitor and you are going to make it all ** a polymerizable material, all ** are not only insufficient, but it produces the

problem of a polymerization. If the approach of this invention is used, the polymerization prevention in distillation actuation is not only attained, but all nearly perfect ***** will become possible and the recovery of the object product, a raw material, etc. will increase.

[0039]

[Example] Although this invention is explained concretely below, this invention is not limited to these examples.

As shown in [example 1] drawing 3, supplied the liquid containing an acrylic acid to the distilling column using the distillation apparatus which consists of a distilling column, a reboiler, the 1st capacitor of a vertical mold multipipe type, the 2nd capacitor of a vertical mold multipipe type, and a steam ejector, supplied the oxygen content gas of polymerization prevention to the distilling-column pars basilaris ossis occipitalis, operated by 47hPa of tower-overhead-pressure force, the acrylic acid was made to distill from the overhead, and it refined continuously. The temperature of operation was 95 degrees C at the distilling-column bottom product. A polymerization inhibitor is added in the condensed liquid, the shower was carried out to the tubeside upper part of the 1st capacitor and the 2nd capacitor, respectively, and it was circulated. The heat transfer area of the 2nd capacitor is 45% of the heat transfer area of the 1st capacitor, and passed vapor by the upflow to the 2nd capacitor. The cooling water inlet temperature of the 2nd capacitor of 23 degrees C and outlet temperature was 25 degrees C. Cooling water was mixed with the 2nd capacitor outflow-of-cooling-water liquid, and the inflow of cooling water of the 1st capacitor was supplied. The cooling water inlet temperature of the 1st capacitor of 24 degrees C and outlet temperature was 36 degrees C. As a result, it has operated satisfactory for 60 days. It stopped, and when checked, only adhesion of the polymerization object of pole small quantity was looked at by piping which adhesion of a polymer is not looked at by piping of the 1st capacitor and the 2nd capacitor, and the 2nd capacitor, and connects the 2nd capacitor and ejector mechanism with them.

As shown in [example 2] drawing 4, supplied the liquid containing methyl methacrylate to the distilling column using the distillation apparatus which consists of a distilling column, a reboiler, the 1st capacitor of a vertical mold multipipe type, the 2nd capacitor of a vertical mold multipipe type, and a steam ejector, operated by 160hPa of tower-overhead-pressure force, methyl methacrylate was made to distill from the overhead, and it refined continuously. The temperature of operation was 50 degrees C at the distilling-column bottom product. A polymerization inhibitor is added in the condensed liquid, the shower was carried out to the tubeside upper part of the 1st capacitor and the 2nd capacitor, respectively, and it was circulated. The heat transfer area of the 2nd capacitor is 5% of the heat transfer area of the 1st capacitor, and passed vapor by the downward current to the 2nd capacitor. The cooling water inlet temperature of the 1st capacitor of 30 degrees C and outlet temperature was 45 degrees C. The cooling water inlet temperature of the 2nd capacitor of 2 degrees C and outlet temperature was 4 degrees C. As a result, it has operated satisfactory for 90 days. It stopped, and when checked, adhesion of a polymerization object was not looked at by piping which connects the 2nd capacitor and ejector mechanism with piping of the 1st capacitor and the 2nd capacitor, and the 2nd capacitor, either.

As shown in [example 3] drawing 5, supplied the liquid containing methacrylic-acid hydroxyethyl to the distilling column using the distillation apparatus which consists of a distilling column, a reboiler, the 1st capacitor of a barometric condenser format, the 2nd capacitor of a vertical mold multipipe type, and a steam ejector, operated by 2.7hPa of tower-overhead-pressure force, methacrylic-acid hydroxyethyl was made to distill from the overhead, and it refined continuously. The temperature of operation was 95 degrees C at the distilling-column bottom product. In the barometric condenser, the distillate which added the polymerization inhibitor was circulated with the shower. The heat transfer area of the 2nd capacitor is about 50 percent of the heat transfer area of the liquid cooling machine in the barometric condenser which is the 1st capacitor, and passed vapor by the upflow to the 2nd capacitor. The cooling water inlet temperature of the 1st capacitor of 30 degrees C and outlet temperature was 37 degrees C. The cooling water inlet temperature of the 2nd capacitor of 7 degrees C and outlet temperature was 10 degrees C. As a result, it has operated satisfactory for 30 days. It stopped, and when checked, only adhesion of the polymerization object of pole small quantity was looked at by piping which adhesion of a

polymer is not looked at by piping of the 1st capacitor and the 2nd capacitor, and the 2nd capacitor, and connects the 2nd capacitor and ejector mechanism with them.

Between the 1st capacitor of [the example 1 of a comparison], and a steam ejector, it refined continuously like the example 1 except having not arranged the 2nd capacitor. At this time, the cooling water inlet temperature of the 1st capacitor of 22 degrees C and outlet temperature was 33 degrees C. Consequently, it becomes impossible to maintain 47hPa of tower-overhead-pressure force on the 30th, and a pressure began to rise. After the halt, when checked, adhesion by the polymerization object was seen for piping which connects the 1st capacitor and ejector mechanism.

Between the 1st capacitor of [the example 2 of a comparison], and a steam ejector, it refined continuously like the example 2 except having not arranged the 2nd capacitor. Consequently, it becomes impossible to maintain 160hPa of tower-overhead-pressure force on the 50th, and a pressure began to rise. After the halt, when checked, adhesion by the polymerization object was seen for piping which connects the 1st capacitor and ejector mechanism.

Between the 1st capacitor of [the example 3 of a comparison], and a steam ejector, it refined continuously like the example 3 except having not arranged the 2nd capacitor. Consequently, it becomes impossible to maintain 2.7hPa of tower-overhead-pressure force on the 20th, and a pressure began to rise. After the halt, when checked, adhesion by the polymerization object was seen for piping which connects the 1st capacitor and ejector mechanism.

[0040]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, in distilling the content liquid of polymerizable materials, such as an acrylic acid (meta) and acrylic ester (meta), the polymerization in the interior of a distillation apparatus can be prevented.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is one of the approximate account drawings showing the conventional approach.

[Drawing 2] It is one of the approximate account drawings showing the conventional approach.

[Drawing 3] It is one of the approximate account drawings showing the mode in the example of this invention.

[Drawing 4] It is one of the approximate account drawings showing the mode in the example of this invention.

[Drawing 5] It is one of the approximate account drawings showing the mode in the example of this invention.

[Description of Notations]

1 Distilling Column

2 1st Capacitor

3 1st Cooling Water

4 2nd Capacitor

5 2nd Cooling Water

6 Reboiler

11 Supply Line

12 **** Line

13 Runoff Line

14 Reflux Line

15 1st Capacitor Gas Outlet Line

16 Line to Atmospheric-Air System or Vacuum Systems (Ejector Mechanism Etc.)

17 2nd Capacitor Condensate Line

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

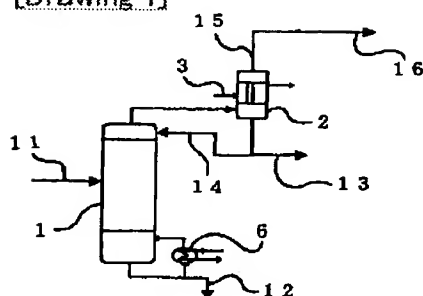
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

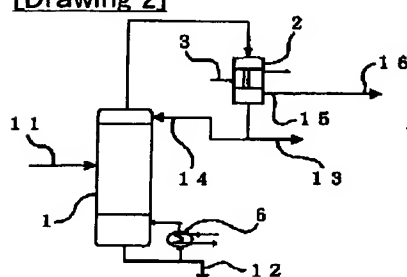
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

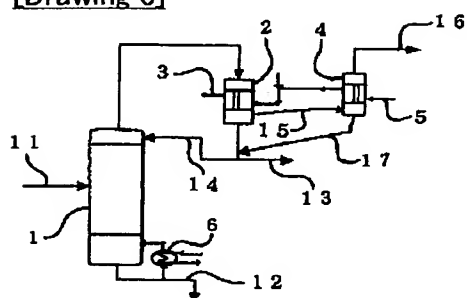
[Drawing 1]



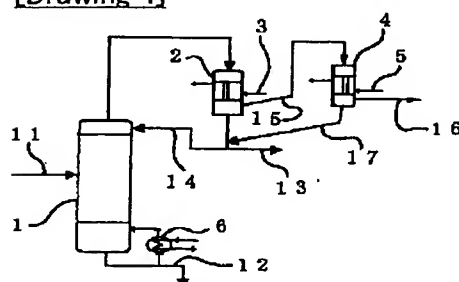
[Drawing 2]



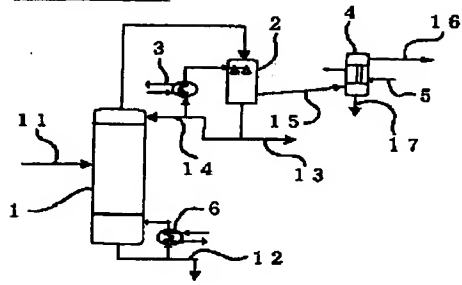
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-131116
(P2001-131116A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 7 C 51/44		C 0 7 C 51/44	4 D 0 7 6
B 0 1 D 3/00		B 0 1 D 3/00	A 4 H 0 0 6
C 0 7 B 63/00		C 0 7 B 63/00	A
C 0 7 C 57/07		C 0 7 C 57/07	
67/54		67/54	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-317548	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年11月8日 (1999.11.8)	(72) 発明者	米田 幸弘 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	西村 武 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易重合性物質含有液の蒸留方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸や (メタ) アクリル酸エステルなどの易重合性物質の含有液を蒸留するにあたり、蒸留装置内部における重合を防止できる方法を提供する。

【解決手段】 出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのベーパー出口側にさらに少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たベーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのペーパー出口側にさらに少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たペーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させることを特徴とする、易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項2】 最も上流側のコンデンサーの凝縮率が全凝縮に対し85%以上である、請求項1に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項3】 最も上流側のコンデンサーの凝縮液に、それ以外のコンデンサーの少なくとも1基の凝集液を合流させる、請求項1または2に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項4】 最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が3～50℃、最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が0～50℃であり、且つ、少なくとも1基のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が出口温度よりも1～25℃低い、請求項1から3までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項5】 最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度に対し、最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度を0～40℃低い温度で操作する、請求項4に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項6】 前記複数基のコンデンサーが縦型多管式熱交換器であり、且つ、最も上流側のコンデンサーの管側に下降流でペーパーを流す、請求項1から5までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項7】 最も上流側以外のコンデンサーの管側に上昇流でペーパーを流す、請求項6に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項8】 最も上流側以外のコンデンサーの管側に下降流でペーパーを流す、請求項6に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項9】 前記複数基のコンデンサーの少なくとも1基中に、安定剤を含有する液をシャワーする、請求項1から8までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項10】 前記シャワーする液が、前記複数基のコンデンサーの少なくとも1基の凝縮液を含有する、請求項9に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項11】 最も上流側のコンデンサーの凝縮液の少なくとも一部を蒸留塔に戻す、請求項1から10までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項12】 蒸留の温度範囲が30～150℃である、請求項1から11までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項13】 下流側のコンデンサーの伝熱面積が最も上流側のコンデンサーの伝熱面積に対し1～100%で

ある、請求項1から12までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項14】 前記易重合性物質が(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリル酸エステルである、請求項1から13までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどの易重合性物質を含有する液を蒸留する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 (メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどの易重合性物質を含有する液を蒸留する工程においては、蒸留中の重合を抑制するために、減圧状態にしてできるだけ温度を下げるとともに、重合禁止剤を添加したり、分子状酸素含有ガスを供給する方法等が採用されてきた。

【0003】 例えば、図1は、易重合性物質を含有する液の従来の蒸留方法を示す概略説明図であり、蒸留塔1とコンデンサー2から構成されている。蒸留塔1の塔頂から出た流出物は、コンデンサー2の管側に上昇流で供給され、冷却水3で凝縮された凝縮液が流出ライン13から得られる(一部は還流ライン14に導入)。また、コンデンサーにおけるペーパーは、コンデンサーガス出口ライン15を通じて、大気系または真空系へのラインへと導かれる。

【0004】 また、図2も、易重合性物質を含有する液の従来の別の蒸留方法を示す概略説明図であり、蒸留塔1とコンデンサー2から構成されているが、蒸留塔1の塔頂から出た流出物は、コンデンサー2の管側に、図1とは反対の下降流で供給され、冷却水3で凝縮された凝縮液が流出ライン13から得られる(一部は還流ライン14に導入)。また、コンデンサーにおけるペーパーは、コンデンサーガス出口ライン15を通じて、大気系または真空系へのラインへと導かれる。

【0005】 しかしながら、これらに代表される従来の蒸留方法では、コンデンサーから出てくるペーパーが(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどの易重合性物質を含有していることから、コンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るライン、エジェクターの出口部分や真空ポンプで重合物が生成してしまい、しばしば装置の停止が必要となるなど、安定運転ができない状況であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明が解決しようとする課題は、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどの易重合性物質の含有液を蒸留するにあたり、蒸留装置内部における重合を防止できる

方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、蒸留塔の出口に、複数基のコンデンサーを直列に備え、且つ、上流側のコンデンサー出口のペーパーを下流側のコンデンサーに供給すれば、上記課題を解決できることを見つけた。本発明はこのようにして完成された。

【0008】すなわち本発明に係る易重合性物質含有液の蒸留方法は、出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのペーパー出口側にさらに少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たペーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係る易重合性物質含有液の蒸留方法は、出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのペーパー出口側にさらに少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たペーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させることを特徴とする。

【0010】本発明において使用する易重合性物質としては、重合性のモノマーが該当し、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル、またはこれらのエステル体や誘導体が例示でき、これらにさらに高沸点物質や溶媒、易重合性物質生成時の副生物を含む混合物でもよい。好ましくは、アクリル酸、アクリル酸エステル（メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステルなど）、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ターシャリーブチルエステル、シクロヘキシルエステルなど）、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートである。

【0011】本発明において使用するコンデンサの合計数は、2基以上であれば多いほど安定運転の上で効果が高いものであるが、基数をあまり多くすると装置や配管が複雑になり設備投資も増えることになるので、好ましくない。2基以上4基以下が経済的に成り立つ水準であり、2基でも十分効果がある。1基であればコンデンサー出口配管以降の配管、付属物での重合や真空装置やブロワーでの重合が発生し安定運転ができない場合が多く、好ましくない。2基以上であれば長期間に渡って安定運転が可能になる。

【0012】それぞれのコンデンサーをつなぐ配管は短

いほど重合防止効果があり好ましい。また、凝縮液やミスト等がすみやかに流れるように、1°以上の傾斜をつけるのが好ましい。本発明において使用するコンデンサーは、最も上流側のコンデンサーは、1基でもよいし、あるいは、複数基が並列に備えられたものでもよい。そして、この最も上流側のコンデンサーに、さらに、少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられていることが、本発明の特徴である。

【0013】本発明では、直列に配した複数基のコンデンサーにおいて、上流側のコンデンサーの出口流体の液部分とペーパー部分のうちのペーパー部分を下流側のコンデンサーに供給する。ペーパー部分の供給については、ペーパーに飛沫同伴が含まれていてもいなくても本発明を限定するものではない。本発明においては、最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が3～50℃であることが好ましく、最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が0～50℃であることが好ましく、且つ、少なくとも1基のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が出口温度よりも1～25℃低いことが好ましい。

【0014】最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が50℃より高い場合はコンデンサーの伝熱面積が大きくなり不経済になるとともに、プロセス側の温度上昇で重合し易くなるので好ましくない。3℃未満の場合は運転操作可能であるが、冷凍機などを用いて冷却する必要があるがその負荷が大きくなり経済的でない場合が多く好ましくない。

【0015】最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が50℃より高い場合はコンデンサーガス出口において未凝縮のペーパーが多くなり、コンデンサーのガス出口配管において重合が起こる可能性があり、また、未凝縮のペーパーを減らすためにはコンデンサーのサイズが極端に大きくなるため、好ましくない。温度が低いほうが本発明の効果が高いものであるが、あまり低すぎると不経済である。0℃未満の場合は特にプロセス流体に微量でも水が含まれる場合は凍結によるトラブルがおこるので好ましくない。プロセス流体に凍結する成分が含まれる場合はとくに冷却媒体の温度を低くなりすぎないように配慮するのが好ましい。

【0016】複数直列のコンデンサーのうちの、少なくとも1基のコンデンサーの冷却媒体の入口温度と出口温度の差が1℃未満の場合は、冷却媒体の流量が必要以上に多くなるので好ましくない。25℃を超える場合は冷却媒体の流量は少なく済み、配管などがコンパクトになるので都合がよいが、コンデンサー内の冷却媒体の流れが一部淀みなどの不均一な部分ができやすく、その部分での温度が局部的に上昇し、易重合性物質が重合しやすくなり、伝熱管の一部に重合物が閉塞してコンデンサーの実質、有効に働く伝熱面積が減少したり、運転上支障がでる場合があるので、好ましくない。特に、最も上

流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が出口温度よりも1〜25℃低いことが好ましい。

【0017】本発明における前記冷却媒体については、液体状であれば特に限定するものではなく、使用する温度域に応じて選ばれるものである。凝縮熱回収のために製造プロセスで用いる液で冷却しても良い。有機物で冷却してもよいが、冷却媒体として冷却効果が高く容易に入手できる点で、好ましくは水溶液もしくは水である。水溶液としては不凍液としてのブライン（塩化カルシウムなどの水溶液）、エチレングリコール水溶液などが挙げられる。水としてはイオン交換水、逆浸透膜透過水、工業用水、海水などが挙げられる。水溶液または水については、必要に応じて殺菌剤、防錆剤、スケール防止剤、などの薬剤処理を施したものでよい。通常、コンデンサーの冷却に用いたあとの温度の上がった冷却媒体である水溶液や水は、冷水塔や冷凍機を用いてコンデンサーの冷却に必要な温度に戻す。

【0018】最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度と最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度は、同じであっても本発明の効果は得られるものであるが、下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度を、最も上流側の冷却媒体の入口温度よりも低くするのが効果的である。下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度を最も上流側の冷却媒体の入口温度よりも高くすると、下流側のコンデンサーガス出口において未凝縮分が多くなり、重合防止効果が低減するので好ましくない。下流側のコンデンサーの冷却媒体の温度は低い方が好ましいが、40℃以上の差をつけるのは現実的でない。

【0019】なお、下流側のコンデンサーの出口からの冷却媒体を、最も上流側のコンデンサーの入口に戻して流し、冷却媒体を有効活用するのも効果的である。また、最も上流側のコンデンサーの冷却媒体に冷水塔で冷却された冷却水を使い、下流側のコンデンサー冷却媒体に冷凍機を用いて冷却した不凍液や水を使うのも効果的である。この場合は、コンデンサーガス出口から排気、真空系へのラインについての重合防止の効果が高いばかりでなく、全凝縮分全てを冷凍機に負荷をかけるよりも冷凍機の負荷を劇的に削減する効果があり、経済的にも好ましい。例えば、最も上流側のコンデンサーに、冷水塔で冷却された冷却水を使用し、ほぼ全凝縮分相当の負荷をかけ、下流側のコンデンサーに冷凍機で冷却された冷却水を使用した場合は、冷凍機の負荷がわずかなものであるにもかかわらず、効率よくベーパーを全凝縮させることができるとともに、高い重合防止効果が得られる。

【0020】本発明においては、最も上流側のコンデンサーの凝縮量は多ければ多いほど好ましく、最も上流側のコンデンサーの凝縮率が全凝縮に対し85%以上であることが好ましく、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは96%以上であり、全凝縮が最も好ましい。

また、運転上、意図して凝縮量を少なくするような、冷却媒体の温度や流量の操作は特に必要としない。できるだけ冷却できるように冷却媒体の温度や流量を設定すればよい。

【0021】複数のコンデンサーのトータルの凝縮率は、全凝縮が理想であるが、現実的な凝縮率として、96%以上が好ましく、さらに好ましくは99%以上、最も好ましくは99.9%以上である。本発明におけるコンデンサーからの凝縮液の流し方については、各コンデンサーから独立して流してもよく、また、各コンデンサーからの凝縮液を同じところに集めてもよい。しかしながら、特に（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルを含有する液については、重合性が高いので、下流側のコンデンサーの凝縮液を上流側のコンデンサーの凝縮液に合流させ、同じところに集めるのが好ましい。これは、蒸留塔から安定剤を含有する液が飛沫同伴されることにより、最も上流側のコンデンサーの凝縮液中には当該安定剤が多く含まれ、従って、下流側のコンデンサーの凝縮液をできるだけすみやかにこの最も上流側のコンデンサーの凝縮液に合流させることにより、下流側のコンデンサーの凝縮液ラインでの重合を防止できるからである。特に、最も上流側のコンデンサーの凝縮液に、それ以外のコンデンサーの少なくとも1基の凝縮液を合流させる形態がより好ましい。合流させて得られた凝縮液は、後述のように、安定剤とともにコンデンサーやベーパーラインにシャワーすることができる。

【0022】また、本発明においては、最も上流側のコンデンサーの凝縮液の少なくとも一部を蒸留塔に戻すことが好ましい形態である。当該凝縮液の少なくとも一部を蒸留塔に戻すことにより、コンデンサーの凝縮液に含まれる安定剤を再び蒸留塔に戻すことができ、塔本体およびコンデンサー自体に安定剤が循環使用できるので好ましい。

【0023】コンデンサーで凝縮した液は、槽に入れてもよい。それぞれのコンデンサーの凝縮液を別々のラインで同じ槽に入れてもよいが、好ましくは、それぞれのコンデンサーの凝縮液をラインで集めてから槽に入れるのがよい。これは、蒸留塔から安定剤を含有する液が飛沫同伴されることにより、最も上流側のコンデンサーの凝縮液中には当該安定剤が多く含まれ、従って、それぞれのコンデンサーの凝縮液をラインで集めて合流させることにより、下流側のコンデンサーの凝縮液ラインでの重合を防止できるからである。また、最も上流側のコンデンサーの下部チャンネルに液だまり部分をつくり、そこに下流側のコンデンサーの凝縮液を導入してもよい。さらに、例えば、液だまり部分の液面を自動で検知し、一定になるようにポンプを用いて液を抜き出し、一部は塔への還流、一部は留出液、一部はコンデンサーのシャワー用としてもよい。この場合、通常は、留出液流量を操作して、液だまりの液面が一定になるように送液す

る。それぞれの凝縮液を同じところに集めると、このように配管が単純になり、機器が少なく、単純なシステムになり、重合防止剤の管理やシステムの経済性を考えると好ましい。

【0024】本発明におけるコンデンサの形式は特に限定するものではないが、横型多管式熱交換器、縦型多管式熱交換器、凝縮液の強制循環により液冷却器で除熱した液を気相中に直接シャワーするバロメトリックコンデンサーなどが挙げられる。しかしながら、横型多管式熱交換器は胴側の管外で凝縮させることが多く、重合によるトラブルが生じた場合の洗浄が困難であり、また、安定運転のためには、重合防止の安定剤を均一に供給し、かつ十分に液の温度を低くサブクールするなどの対応が必要である。したがって、縦型多管式熱交換器、バロメトリックコンデンサーが好ましく、縦型多管式熱交換器が特に好ましい。バロメトリックコンデンサーの場合は装置サイズが大きくなるが重合防止の点では好ましい。この場合の液冷却器は特に限定するものではないが、多管式熱交換器、スパイラル型、プレート型などがあげられる。

【0025】本発明において、コンデンサーが縦型多管式熱交換器である場合、ペーパーの流し方は胴側に流しても管側に流してもよいが、胴側にペーパーを流すと重合のトラブル発生時の洗浄が困難であり、また安定剤を含有する液をシャワーで投入する際に管外の液膜の形成が不均一で、凝縮液の安定剤濃度が不十分な部分が生じ、重合によるトラブルが発生しやすい。一方、ペーパーを管側に流すと重合のトラブル発生時の洗浄が容易であり、また安定剤を含有する液をシャワーで投入する際の液膜の形成を均一にしやすく、最も上流側のコンデンサーにおいても凝縮液に対し安定剤が均一に働いて重合しにくいので、安定運転の上で好ましい。

【0026】本発明において、最も上流側のコンデンサーが縦型多管式熱交換器である場合に、ペーパーの流し方は、管側に上昇流でも下降流で流しても操作は可能であるが、上昇流でペーパーを流すと、凝縮液および/または安定剤を含有するシャワー液などが下降流であるために、ペーパーの負荷が大きい場合にはフラッシングが起きることがあり、好ましくない。また、フラッシングしない操作条件でも、部分的に小さな重合が生じた時に流路が狭くなり、フラッシングを起こして運転できなくなることがあるので好ましくない。また、上昇流で流すと、管の下部で大部分が凝縮するので、液が十分冷却されずに、凝縮液の温度が高くなるが、下降流では液が十分冷却されるので、重合防止の点で好ましい。よって、ペーパーを下降流で流すことが、運転操作範囲を広くとれ、且つ、まれに小さな重合物が生じた場合でも長期間安定に運転できるので好ましい。また、コンデンサー内およびコンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのライン等での重合を防止する上でも好ま

しい。

【0027】本発明においては、上述のように、最も上流側のコンデンサーの管側に下降流でペーパーを流すことが好ましいが、最も上流側以外のコンデンサーについては、管側に、上昇流あるいは下降流でペーパーを流すことが好ましい。さらに、最も上流側と同様に、管側に下降流でペーパーを流す方法が、凝縮液の温度をより低くできるので、より好ましい。

【0028】本発明においては、安定剤を含有する液を、好ましくは、複数基のコンデンサーの少なくとも1基中に、より好ましくは、下流側のコンデンサー中にシャワーにより供給する。このシャワーにより、コンデンサーおよびラインの重合防止に非常に効果がある。安定剤を含有する液は、コンデンサーの凝縮液と安定剤を混合した液でもよいし、別のプロセス流体と安定剤を混合した液でもよいが、好ましくは、前者であり、特に、前述の、下流側のコンデンサーの凝縮液を上流側のコンデンサーの凝縮液に合流させ、同じところに集めた凝縮液と安定剤を混合した液が好ましい。コンデンサーへのシャワーがない場合、コンデンサーにおいて新たに凝縮する凝縮液に安定剤を含まないことになり、重合が起こってしまうので好ましくない。

【0029】それぞれのコンデンサー凝縮液をそれぞれ別々に流す場合は、それぞれのコンデンサー凝縮液に対して別々に凝縮液の槽または液だまりを持つことになり、重合防止のためにそれぞれの凝縮液をそれぞれのコンデンサーにシャワーさせることになる。この場合は、シャワーのポンプを共有できないばかりでなく、安定剤を溶解させる溶媒もそれぞれの凝縮液を用いることになり、安定剤の薬剤タンクもそれぞれに必要なになるので、システムが複雑になり、管理上も経済的にも好ましくない。

【0030】ペーパーの組成は下流側のコンデンサーほど軽沸成分が多くなる。軽沸成分にも重合性の高い不純物が含まれていることがあり、この不純物がコンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るラインエジェクターの出口部分や、真空ポンプで、重合物ができる原因の一つでもある。したがって、それぞれのコンデンサー凝縮液をそれぞれのコンデンサーにシャワーさせた場合は、下流側のコンデンサーにおいては軽沸重合性物質を多く含んだ液をシャワーさせることになり、温度をいくら下げても、ペーパー中に含まれる軽沸成分としての易重合性物質を取り除くことは困難であり、コンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るラインエジェクターの出口部分や、真空ポンプで、重合物ができやすくなり、好ましくない。

【0031】一方、下流側のコンデンサーの凝縮液を上流側のコンデンサーの凝縮液のラインに合流させ、凝縮

液を同じところに集めて、共通の液をそれぞれのコンデンサーにシャワーさせると、軽沸重合性物質の濃度が低い液をシャワーさせることになり、効率よくペーパー中に含まれる軽沸成分としての易重合性物質を取り除くことができ、コンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るラインエジェクターの出口部分や、真空ポンプで、重合物ができにくいので好ましい。

【0032】本発明で用いる蒸留塔としては、単蒸留でもよいし、充填塔や泡鐘塔、多孔板塔などの精留塔が挙げられ、特に複数のシートのトレイを有する蒸留塔、あるいは、充填物を有する蒸留塔が好ましい。純度の確保、重合物の除去と防止という観点からすると、多段の多孔板塔が望ましい。蒸留塔においては、リボイラーが用いられ、その形式については特に限定されるものではないが、多管式熱交換器においては、縦型多管式サーモサイホンリボイラー、縦型多管式液膜流下式多管式リボイラー、強制循環型リボイラーなどが挙げられる。重合防止の観点から、伝熱面に気相部のない強制循環型リボイラーが好ましく、また、縦型多管式サーモサイホンリボイラーも重合防止に優れている。

【0033】本発明における蒸留の温度範囲については蒸留操作が可能であれば限定されず、易重合性物質の重合の性質にも依存するが、好ましくは、30～150℃の範囲である。蒸留の温度に対し、特に塔頂の温度に対し、コンデンサーの液およびガスの温度は低くする必要があるので、蒸留の塔頂の温度が30℃未満の場合はコンデンサーガス出口においての未凝縮のペーパーが多くなり、コンデンサーのガス出口配管においての重合の可能性が考えられ、また、未凝縮のペーパーを減らすためにはコンデンサーのサイズが極端に大きくなり好ましくない。蒸留の温度が150℃より高い場合は、易重合性物質が蒸留塔内またはコンデンサーにおいて重合する頻度が多くなるので好ましくない。

【0034】なお、上記にいう蒸留の温度範囲とは、蒸留塔内部のボトムの液温度、蒸留塔内部の塔頂の温度、段塔や充填塔の場合は蒸留塔内部の中断の温度についても含めた温度範囲をいう。本発明における蒸留の圧力範囲については特に限定するものではないが、蒸留操作温度に依存し、蒸留する物質の混合物のその温度における蒸気圧で操作することになる。実際の運転においては、圧力を一定になるように制御し、温度が30～150℃の間になるように制御する。本発明において圧力は、加圧でもよく常圧近傍でもよく、また減圧でも良い。特に、減圧の場合はブロワー、ルーツ型真空ポンプ、ナッシュポンプ、エジェクターなどの真空装置を用いた場合に、本発明の方法を用いれば、真空装置における重合防止にも効果がある。

【0035】本発明においては、下流側のコンデンサーの伝熱面積が最も上流側のコンデンサーの伝熱面積に

し1～100%であることが好ましい。下流側のコンデンサーの伝熱面積が最も上流側のコンデンサーの伝熱面積に対し1%未満では、本発明の効果が十分ではない。また100%を超えると、本発明の効果が得られるものの、最も上流側のコンデンサーよりも大きくするのは下流側のコンデンサーを過剰に大きくすることになり、設備投資が増大するので好ましくない。好ましくは1～100%であり、さらに好ましくは3～50%である。

【0036】なお、コンデンサー入口のペーパーラインでは、重合防止のために、トレスやジャケット配管で加熱することで重合の要因となるペーパーの凝縮を防ぐ方法や、トレスやジャケット配管で充分冷却し凝縮物の液膜を保持することにより重合を防止する方法や、安定剤を含有する液をシャワーして重合防止する方法などを適用してもよい。この場合の安定剤含有液はコンデンサーの凝縮液とともに回収される。

【0037】本発明においては、コンデンサー入口のペーパーラインにおいて安定剤含有液をシャワーしてもしなくても特に限定しない。コンデンサーガス出口における未凝縮のペーパーが劇的に減るので、特にシャワーしなくとも重合防止の効果があるが、シャワーすればさらに重合防止効果が増す。本発明と併用して、コンデンサーガス出口から排気、真空系へのラインについては、ジャケット配管やトレスなどで、加熱して凝縮を防ぐことで重合防止しても良いし、冷却することで重合防止しても良い。また、重合防止剤とともに、分子状酸素含有ガスを蒸留塔に投入することにより重合防止することを併用してもよい。この分子状酸素含有ガスを蒸留塔に投入する場合、当該ガスに含まれる酸素の重量基準流量が、全凝縮液量の重量基準流量に対し、または、最も上流側のコンデンサーの入口のペーパーの重量基準の流量に対し、2%以下の量になるような流量を投入することが好ましい。2%より大きいと、コンデンサーより後のペーパーラインにおける重合の問題が起りやすいため、好ましくない。分子状酸素含有ガスがなくても本発明の効果は見られるが、この場合は蒸留塔やリボイラー部分での重合が起りやすくなるので、好ましくない場合がある。また、分子状酸素含有ガスの投入位置は特に限定されないが、リボイラー入口部分の液中や塔底の液中に投入するのが好ましい。従来、このような対策だけでは重合のトラブルがあった場合も、本発明を用いれば安定に運転ができるものである。本発明と従来の方法を併用すると、さらに効果的となる場合もある。

【0038】以上述べたように、本発明の目的は易重合性物質の蒸留における重合を防止することにあるが、副次的な効果として、蒸留の全縮操作を効率的に行うことができ、目的製品の回収率を向上させることにもなる。従来の技術においては、コンデンサー1段だけで伝熱面積を上げて易重合性物質を全縮させようとしても、全縮が不十分であるばかりでなく、重合の問題も生じる。本

発明の方法を用いると、蒸留操作における重合防止が可能となるばかりでなく、ほぼ完全な全縮操作が可能になり、目的製品や原料等の回収率が上がる。

【0039】

【実施例】以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】図3に示すように、蒸留塔とリボイラと縦型多管式の第1コンデンサーと縦型多管式の第2コンデンサーと蒸気エジェクターからなる蒸留装置を用いて、アクリル酸を含有した液を蒸留塔に供給し、重合防止の酸素含有ガスを蒸留塔底部に投入し、塔頂圧力4.7 hPaで運転を行い、アクリル酸を塔頂から留出させて連続的に精製を行った。運転の温度は蒸留塔ボトムで9.5℃であった。コンデンスした液に重合防止剤を添加し、第1コンデンサーと第2コンデンサーの管側上部にそれぞれシャワーし、循環させた。第2コンデンサーの伝熱面積は第1コンデンサーの伝熱面積の45%であり、第2コンデンサーにベーパーを上昇流で流した。第2コンデンサーの冷却水入口温度が2.3℃、出口温度は2.5℃であった。第2コンデンサー冷却水出口液体と冷却水を混合し、第1コンデンサーの冷却水入口に供給した。第1コンデンサーの冷却水入口温度が2.4℃、出口温度は3.6℃であった。その結果60日間問題なく運転できた。停止して点検してみると、第1コンデンサーと第2コンデンサーの配管にも、第2コンデンサーにも、重合体の付着は見られず、また、第2コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管にも極少量の重合物の付着しか見られなかった。

【実施例2】図4に示すように、蒸留塔とリボイラと縦型多管式の第1コンデンサーと縦型多管式の第2コンデンサーと蒸気エジェクターからなる蒸留装置を用いて、メチルメタクリレート含有した液を蒸留塔に供給し、塔頂圧力160 hPaで運転を行い、メチルメタクリレートを塔頂から留出させて連続的に精製を行った。運転の温度は蒸留塔ボトムで5.0℃であった。コンデンスした液に重合防止剤を添加し、第1コンデンサーと第2コンデンサーの管側上部にそれぞれシャワーし、循環させた。第2コンデンサーの伝熱面積は第1コンデンサーの伝熱面積の5%であり、第2コンデンサーにベーパーを下降流で流した。第1コンデンサーの冷却水入口温度が3.0℃、出口温度は4.5℃であった。第2コンデンサーの冷却水入口温度が2℃、出口温度は4℃であった。その結果90日間問題なく運転できた。停止して点検してみると、第1コンデンサーと第2コンデンサーの配管にも、第2コンデンサーにも、第2コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管にも重合物の付着は見られなかった。

【実施例3】図5に示すように、蒸留塔とリボイラとバロメトリックコンデンサー形式の第1コンデンサーと縦型多管式の第2コンデンサーと蒸気エジェクターからな

る蒸留装置を用いて、メタクリル酸ヒドロキシエチルを含有した液を蒸留塔に供給し、塔頂圧力2.7 hPaで運転を行い、メタクリル酸ヒドロキシエチルを塔頂から留出させて連続的に精製を行った。運転の温度は蒸留塔ボトムで9.5℃であった。バロメトリックコンデンサー内には重合防止剤を添加した留出液をシャワーにより循環させた。第2コンデンサーの伝熱面積は第1コンデンサーであるバロメトリックコンデンサーにおける液冷却器の伝熱面積の約5割であり、第2コンデンサーにベーパーを上昇流で流した。第1コンデンサーの冷却水入口温度が3.0℃、出口温度は3.7℃であった。第2コンデンサーの冷却水入口温度が7℃、出口温度は1.0℃であった。その結果30日間問題なく運転できた。停止して点検してみると、第1コンデンサーと第2コンデンサーの配管にも、第2コンデンサーにも、重合体の付着は見られず、また、第2コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管にも極少量の重合物の付着しか見られなかった。

【比較例1】第1コンデンサーと蒸気エジェクターの間に、第2コンデンサーを配置しなかった以外は実施例1と同様にして、連続的に精製を行った。このとき、第1コンデンサーの冷却水入口温度が2.2℃、出口温度は3.3℃であった。その結果、30日目に塔頂圧力4.7 hPaを維持できなくなり、圧力が上昇し始めた。停止後、点検したところ、第1コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管で重合物による付着がみられた。

【比較例2】第1コンデンサーと蒸気エジェクターの間に、第2コンデンサーを配置しなかった以外は実施例2と同様にして、連続的に精製を行った。その結果、50日目に塔頂圧力160 hPaを維持できなくなり、圧力が上昇し始めた。停止後、点検したところ、第1コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管で重合物による付着がみられた。

【比較例3】第1コンデンサーと蒸気エジェクターの間に、第2コンデンサーを配置しなかった以外は実施例3と同様にして、連続的に精製を行った。その結果、20日目に塔頂圧力2.7 hPaを維持できなくなり、圧力が上昇し始めた。停止後、点検したところ、第1コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管で重合物による付着がみられた。

【0040】

【発明の効果】本発明の方法によれば、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどの易重合性物質の含有液を蒸留するにあたり、蒸留装置内部における重合を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の方法を示す概略説明図の一つである。

【図2】従来の方法を示す概略説明図の一つである。

【図3】本発明の実施例における態様を示す概略説明図の一つである。

【図4】本発明の実施例における態様を示す概略説明図

の一つである。

【図5】本発明の実施例における態様を示す概略説明図

の一つである。

【符号の説明】

- 1 蒸留塔
2 第1コンデンサー
3 第1冷却水
4 第2コンデンサー
5 第2冷却水

* 6 リボイラー

11 供給ライン

12 缶出ライン

13 流出ライン

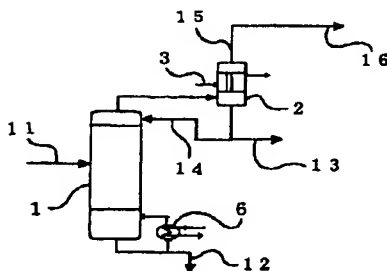
14 還流ライン

15 第1コンデンサガス出口ライン

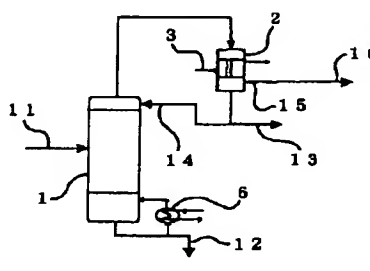
16 大気系、または真空系（エジェクターなど）へのライン

* 17 第2コンデンサー凝縮液ライン

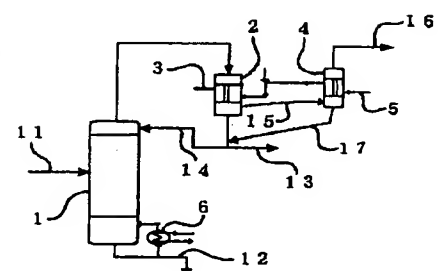
【図1】



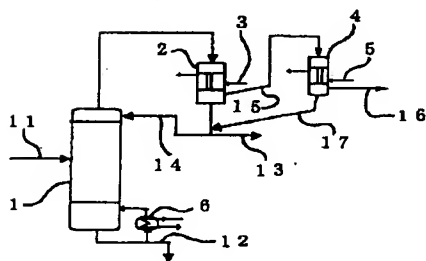
【図2】



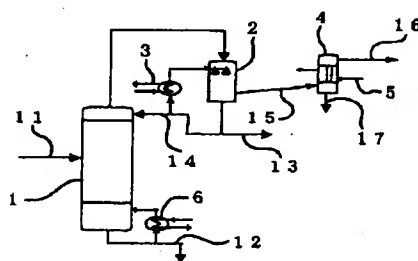
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.
C 0 7 C 69/54

識別記号

F I
C 0 7 C 69/54

テーマコード（参考）
Z

(72) 発明者 新谷 恭宏
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(72) 発明者 松本 初
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

F ターム（参考） 4D076 AA07 AA16 AA22 BB03 BC02
CB03 DA04 EA03Z EA06Z
EA08Z EA11Z EA12Z FA12
GA03 JA02
4H006 AA02 AD11 BC51 BD43 BD53
BD60 BD80 BD84 BN10 BS10